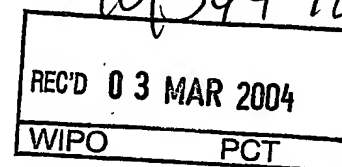


PC1 / EP 2004 / 000706
10/344 185



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 32 991.9

Anmeldetag:

18. Juli 2003

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelz-
fellen

IPC:

C 08 L, C 14 C, C 08 K

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 2. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Lotang

Patentansprüche

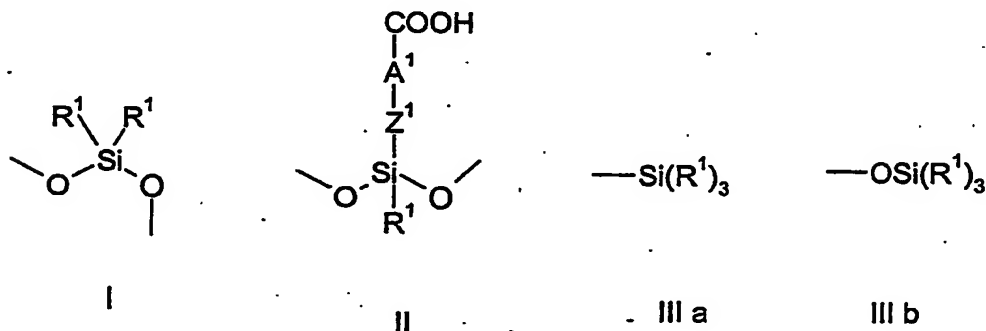
1. Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, dass man Leder oder Pelzfelle vor, während oder nach der Nachgerbung mit mindestens einer Formulierung behandelt, enthaltend 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eines Gemisches von Polysiloxanen, enthaltend

10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch von Polysiloxanen, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen,

90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch von Polysiloxanen, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen,

und 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Formulierung, mindestens eines Schwefel-haltigen Emulgators.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen um solche Polysiloxane handelt, die Strukturelemente der Formeln I, II und optional III a und III b



enthalten, in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R^1 ist gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino, Mono- C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, oder Z^1 - A^1 -COOH;

A^1 gleich oder verschieden und lineares oder verzweigtes C_5 - C_{25} -Alkylen,

Z^1 eine direkte Bindung, Sauerstoff oder eine Amino- Carbonyl-, Amido- oder Estergruppe bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens einer weiteren hydrophoben Verbindung enthält.

Dr.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem schwefel-haltigen Emulgator um eine oder mehrere Verbindung der Formel V handelt.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der weiteren hydrophoben Verbindung um eine Kombination von mindestens einem natürlichen, bei Zimmertemperatur festen oder flüssigen Triglycerid und einem Paraffingemisch handelt.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung bei pH-Werten im Bereich von 4 bis 9 durchführt.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 65°C durchführt.

8. Leder, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Verwendung von Leder nach Anspruch 8 zur Herstellung von Bekleidungsstücken, Möbeln oder Autoteilen.

10. Pelzfelle, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

11. Formulierungen, enthaltend

1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eines Gemisches von Polysiloxanen, enthaltend

10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch von Polysiloxanen, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen,

90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch von Polysiloxanen, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen,

3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens eines Schwefelhaltigen Emulgators.

- 5
12. Formulierungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen um solche Polysiloxane handelt, welche die Strukturelemente der Formeln I, II und optional III a und III b enthalten.
- 10
13. Formulierungen nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens einer weiteren hydrophoben Verbindung enthalten.
- 5
14. Formulierungen nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei weiteren hydrophoben Verbindungen um eine Kombination von mindestens einem natürlichen, bei Zimmertemperatur festen oder flüssigen Triglycerid und einem Paraffingemisch handelt.
15. Verfahren zur Herstellung von Formulierungen nach einem der Ansprüche 10 bis 13 durch Mischen der Komponenten Carboxylgruppen-freies Polysiloxan, Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan und einem oder mehrerer Emulgatoren.

Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, dass man Leder oder Pelzfelle vor, während oder nach der Nachgerbung mit mindestens einer Formulierung behandelt, enthaltend 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Formulierung, eines Gemisches von Polysiloxanen, enthaltend

10

10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen,

90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen,

und 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens eines Schwefelhaltigen Emulgators.

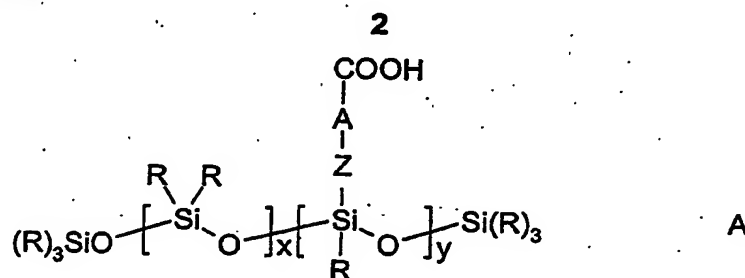
20 Aus EP 0 213 480 B ist ein Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen bekannt, bei dem man eine wässrige Emulsion eines Silikonöls oder ein wasserfreies Gemisch aus einem Silikonöl und eines Alkanolaminsalzes einer Aminosäure vor, während oder nach der Nachgerbung auf Leder oder Pelze einwirken lässt. Als Polysiloxane sind beispielsweise genannt: Dimethylpolysiloxan, bei dem 3 % der Methylgruppen durch Mercaptopropyl ersetzt sind (Beispiele 1 bis 7), Dimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 80 bis 110 mPa·s, Phenylmethylpolysiloxane mit einer Viskosität von 85 bis 120 mPa·s, sowie Dimethylpolysiloxane mit durchschnittlich 2 bis 10 Carboxylgruppen pro Molekül. Die Gebrauchseigenschaften derartiger Hydrophobierzubereitungen lassen sich jedoch noch verbessern. Auch lassen sich die mit Hilfe der offenbarten Polysiloxane hergestellten Leder in einigen Fällen noch hinsichtlich ihrer Gebrauchseigenschaften verbessern.

25

30

Aus WO 95/22627 ist ein Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen unter Verwendung von carboxylgruppenhaltigen Polysiloxanen in wässriger Emulsion bekannt, bei denen kammartig verzweigte Polysiloxane eingesetzt werden, welche die Formel A haben können:

35



Dabei können die Struktureinheiten beispielsweise statistisch verteilt sein. Die Variablen sind wie folgt definiert:

R ist gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino, Mono- oder Di-C₁-C₄-Amino, Chlor oder Fluor, wobei an den Kettenenden jeweils auch ein Rest R für die Gruppierung Z-A-COOH stehen kann;

A eine lineare oder verzweigte C₅-C₂₅-Alkylengruppe bedeutet,

Z eine direkte Bindung, ein Sauerstoffatom oder eine Amino- Carbonyl-, Amido- oder Estergruppe bedeutet.

Pro Molekül sind im Durchschnitt vorzugsweise 2,5 bis 15 Carboxylgruppen vorhanden (Seite 4, Zeile 17).

Mit Hilfe derartiger kammartiger Polysiloxane behandelte Leder und Pelzfelle weisen im Allgemeinen eine sehr gute Hydrophobie auf.

Aus WO 98/04748 ist ein Verfahren zum Nachgerben von mit polymeren Gerbstoffen und gegebenenfalls Aldehydgerbstoffen hergestellten Ledern bekannt, die mit Polymergerbstoffen und mit kammartigen Polysiloxanen der oben bezeichneten Formel A behandelt werden.

Aus EP-A 1 087 021 ist bekannt, dass Lederbehandlungsmittel, enthaltend eine Kombination aus einem mit Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-Gruppen an α,ω -Position substituierte Polysiloxane, wobei die Carboxylgruppen des Polysiloxans in neutralisierter Form vorliegen, mit bestimmten amphiphilen Polymeren, einem Emulgator und einem Öl oder Wachs, als Lederbehandlungsmittel geeignet sind. Mit Hilfe der offenbarten Kombinationsprodukte wurden volle und weiche Leder hergestellt, die gut waschbar waren.

Aus WO 01/68584 ist bekannt, dass Mischungen aus bestimmten Estern von Zwei- oder mehrbasigen Carbonsäuren in Gegenwart von kammartigen Polysiloxanen der oben bezeichneten Formel A zur Fettung von Leder geeignet sind.

- 5 Es wird jedoch beobachtet, dass nach den vorstehend zitierten Schriften erhaltene Leder und Pelzfelle in vielen Fällen eine unerwünscht unegale Färbung aufweisen. Außerdem ist der hohe Preis der kammartig verzweigten Polysiloxane als nachteilig zu betrachten.
- 10 Es bestand also die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzfellen bereitzustellen, welches die oben aufgeführten Nachteile nicht aufweist. Weiterhin bestand die Aufgabe, Leder mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften bereit zu stellen. Weiterhin bestand die Aufgabe, neue Formulierungen mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften bereit zu stellen.

Demgemäß wurde eingangs definiertes Verfahren gefunden. Erfindungsgemäß behandelt man Leder vor, während oder nach der Nachgerbung mit einer Formulierung.

- 20 Mindestens eine im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Formulierung enthält 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20, besonders bevorzugt 7 bis 12,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Formulierung, eines Gemisches aus zwei oder mehr Polysiloxanen.

- 25 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, der in mindestens einer Formulierung enthaltenen Polysiloxane sind Carboxylgruppen-haltige Polysiloxane.

In einer Ausführungsform handelt es sich bei Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen um solche, die Strukturelemente der Formeln I und II und optional Strukturelemente III a und/oder III b enthalten.

Die oben bezeichneten Strukturelemente sind jeweils so angeordnet, dass Si-O-Si-O-Ketten gebildet werden. Die Bildung von Si-Si-Gruppen ist theoretisch möglich, spielt aber in den meisten Fällen eine untergeordnete Rolle.

In den Formeln I, II, III a und III b sind die Variablen wie folgt definiert:

R^1 ist gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff,

5 Hydroxyl,

C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; insbesondere Methyl;

10 C_6 - C_{14} -Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
 C_1 - C_4 -Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy;

Amino,

Mono- C_1 - C_4 -Alkylamino, beispielsweise $-NHCH_3$, $-NHC_2H_5$, $-NH(CH_2)_2CH_3$,
5 $-NH(CH_2)_3CH_3$, $-NH-CH(CH_3)_2$, $NHC(CH_3)_3$;

Di- C_1 - C_4 -Alkylamino, beispielsweise $-N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$, $-N(CH_3)(C_2H_5)$,
10 $-N[(CH_2)_2CH_3]_2$, $-N(CH_3)CH(CH_3)_2$,

oder Z^1-A^1-COOH .

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle R^1 gleich und jeweils Methyl.

25

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sind die Strukturelemente I jeweils gleich, wobei in I jeweils ein R^1 gleich Methyl und das andere R^1 Phenyl ist.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Strukturelemente der Formel III a ausgewählt aus den folgenden Gruppen: $Si(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_2C_6H_5$,
30 $Si(CH_3)_2OH$, $Si(CH_3)C_6H_5OH$.

A^1 gleich oder verschieden und lineares oder verzweigtes C_5 - C_{25} -Alkylen, unsubstituiert oder substituiert mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, beispielsweise
35 $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_9-$, $-(CH_2)_{10}-$, $-(CH_2)_{11}-$, $-(CH_2)_{12}-$, $-(CH_2)_{13}-$,
 $-(CH_2)_{14}-$, $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$;
 $-CH(C_6H_5)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$; vorzugsweise $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_9-$, $-(CH_2)_{10}-$,
 $-(CH_2)_{11}-$, $-(CH_2)_{12}-$;

wobei C_5 - C_{25} -Alkylen durch 1 bis 8 nicht direkt miteinander verbundene O-Atome unterbrochen sein kann.

40

Z^1 bedeutet

eine direkte Bindung,

Sauerstoff

Aminogruppe der Formel $-NR^2$.

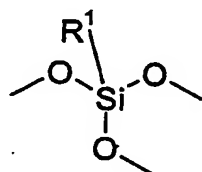
Carbonylgruppe,

- 5 Amidogruppe der Formel $-NR^2-CO-$ oder $-CO-NR^2-$ oder
Estergruppe der Formel $CO-O$ oder $O-CO$;

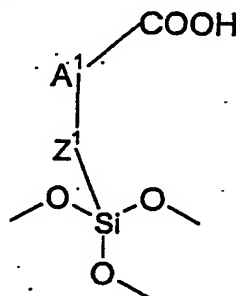
R^2 ist gleich oder verschieden und unabhängig voneinander gewählt aus
Wasserstoff,

- 10 C_1-C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und
tert.-Butyl.

Polysiloxane, welche die Strukturelemente der allgemeinen Formeln I, II sowie optional III a und/oder III b enthalten, können linear aufgebaut sein oder cyclische oder verzweigte Struktur haben. Verzweigte Polysiloxane, welche die Strukturelemente I, II sowie optional III a und/oder III b enthalten, enthalten im Allgemeinen zusätzlich Strukturelemente beispielsweise der Formel IV a oder IV b



IV a



IV b

in denen die Variablen wie oben stehend definiert sind. Cyclische unverzweigte Polysiloxane, welche die Strukturelemente der allgemeinen Formel I, II enthalten, enthalten üblicherweise keine Strukturelemente der Formeln III a und III b.

- 25 Die Strukturelemente I, II, optional IV a und IV b können alternierend, blockweise und bevorzugt statistisch in Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanmolekülen verteilt sein.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten Carboxylgruppen-haltige Polysiloxane im Bereich von 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 25, besonders bevorzugt im Mittel 2,5 bis 15 Carboxylgruppen pro Molekül.

Üblicherweise liegt das Molekulargewicht M_w der erfindungsgemäß eingesetzten Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxane mit den Strukturelementen I, II, optional III a, III b, IV a und IV b im Bereich von 5000 g bis 150.000 g/mol, bevorzugt 10000 bis 100.000 g/mol.

5

Die Molekulargewichtsbestimmung kann durch dem Fachmann bekannte Methoden durchgeführt werden, beispielsweise durch Lichtstreuungsmethoden oder Viskositätsbestimmungen.

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle oder zumindest ein gewisser Anteil, beispielsweise ein Drittel oder die Hälfte, der Carboxylgruppen in den Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen neutralisiert. Zur Neutralisation eignen sich beispielsweise basische Salze wie Hydroxide oder Carbonate der Alkalimetalle wie beispielsweise Na oder K. Zur Neutralisation eignen sich weiterhin Ammoniak, Alkylamine wie beispielsweise Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Ethylendiamin, Alkanolamine wie beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyl-Ethanolamin, N-Methyldiethanolamin oder N-(n-Butyl)-diethanolamin.

20

Die erfindungsgemäß eingesetzten Gemische enthalten beispielsweise 10 bis 90 Gew.-% Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 50 Gew.-% Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan.

25

Die erfindungsgemäß eingesetzten Gemische enthalten weiterhin Polysiloxane, die keine Carboxylgruppen enthalten. Derartige Polysiloxane enthalten im Allgemeinen Strukturelemente der oben bezeichneten Formeln I, optional III a, III b und IV a, wobei die Variablen wie oben stehend definiert sind, aber R^1 nicht gleich Z^1-A^1-COOH ist. Bevorzugt sind erfindungsgemäß eingesetzte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane aus Strukturelementen der oben bezeichneten Formeln I, optional III a, III b und IV a aufgebaut.

Besonders bevorzugt eingesetzte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane sind Poly(dimethyl)siloxane und Poly(phenylmethyl)siloxane.

35

Carboxylgruppen-freie Polysiloxane, welche die Strukturelemente der allgemeinen Formeln I sowie optional III a, III b und IV a enthalten, können linear aufgebaut sein oder cyclische oder verzweigte Struktur haben. Verzweigte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane, welche die Strukturelemente I sowie optional III a und/oder III b enthalten, enthalten im Allgemeinen zusätzlich Strukturelemente beispielsweise der Formel IV a.

40

Cyclische unverzweigte Carboxylgruppen-freie Polysiloxane, welche die Strukturele-

mente der allgemeinen Formel I enthalten, enthalten üblicherweise keine Strukturelemente der Formeln III a und III b.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle R^1 in Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen gleich und jeweils Methyl.

10 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sind die Strukturelemente I in Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen jeweils gleich, wobei in I jeweils ein R^1 gleich Methyl und das andere R^1 Phenyl ist.

15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Strukturelemente der Formel III a in Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen ausgewählt aus den folgenden Gruppen: $Si(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_2C_6H_5$, $Si(CH_3)_2OH$, $Si(CH_3)C_6H_5OH$.

20 Üblicherweise liegt das Molekulargewicht M_w der erfindungsgemäß eingesetzten Carboxylgruppen-freien Polysiloxane mit den Strukturelementen I, II, optional III a, III b und IV a im Bereich von 500 g bis 150.000 g/mol, bevorzugt bis 10.000 g/mol.

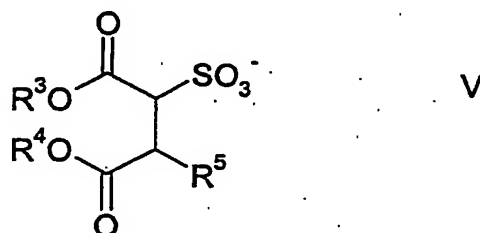
25 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Carboxylgruppen-haltiges und Carboxylgruppen-freies Polysiloxan so aus, dass das Molekulargewicht des Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxans höher ist als das Molekulargewicht des Carboxylgruppen-freien Polysiloxans.

30 Die erfindungsgemäß eingesetzten Gemische enthalten beispielsweise 10 bis 90 Gew.-% Carboxylgruppen-freies Polysiloxan, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 50 Gew.-% Carboxylgruppen-freies Polysiloxan.

35 Die erfindungsgemäß eingesetzten Formulierungen enthalten einen oder mehrere Schwefel-haltige Emulgatoren. Bezogen auf die Formulierung, sind beispielsweise 3 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Gew.-% eines oder mehrerer Schwefel-haltiger Emulgatoren.

Als Emulgatoren können im Prinzip alle in wässrigen Systemen oberflächenaktiven Schwefel-haltigen Verbindungen eingesetzt werden, die nichtionischer, anionischer, kationischer oder auch zwitterionischer Natur sein können.

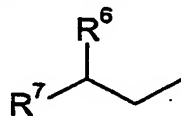
Besonders gut geeignet sind Verbindungen der Formel V



5 in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R^3, R^4 gleich oder vorzugsweise verschieden und gewählt aus Wasserstoff,

C_1 - C_{30} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl, bevorzugt in β -Stellung verzweigte Reste der Formel V a



15

$(CH_2CH_2O)_x-O-R^8$ oder $[CH(CH_3)CH_2O]_x-O-R^8$, wobei x eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20 ist,

20

C_6 - C_{14} -Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

25

R^5 ist gewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl und insbesondere Wasserstoff;

5 R^6, R^7 gleich oder vorzugsweise verschieden und gewählt aus C_1 - C_{27} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl;

wobei die Summe der C-Atome von R^6 und R^7 maximal 30 beträgt.

10 Vorzugsweise hat R^6 zwei C-Atome mehr als R^7 ; bevorzugt sind beispielsweise die Kombinationen

R^6 = n-Undecyl und R^7 = n-Nonyl,

R^6 = n-Dodecyl und R^7 = n-Decyl,

R^6 = n-Tridecyl und R^7 = n-Undecyl,

R^6 = n-Tetradecyl und R^7 = n-Dodecyl,

R^6 = n-Pentadecyl und R^7 = n-Tridecyl,

20 R^8 ist gewählt aus C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Phenyl, ortho-Tolyl, meta-Tolyl, para-Tolyl und insbesondere Wasserstoff.

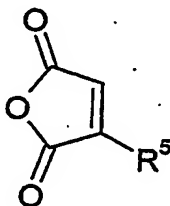
25 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist genau einer der Reste R^3 und R^4 Wasserstoff und der andere Rest gewählt aus C_1 - C_{30} -Alkyl.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man ein Gemisch von mehreren Schwefel-haltigen Verbindungen beispielsweise der Formel V, die sich beispielsweise dadurch unterscheiden können, dass in der ersten Verbindung der Formel V R^3 gleich Wasserstoff und R^4 aus C_1 - C_{30} -Alkyl gewählt wird und in der zweiten R^4 gleich Wasserstoff und R^3 aus C_1 - C_{30} -Alkyl gewählt wird.

35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle oder zumindest ein gewisser Anteil, beispielsweise ein Drittel oder die Hälfte, der Sulfonylgruppen in als Emulgatoren eingesetzten Schwefel-haltigen Verbindungen neutralisiert. Zur Neutralisation eignen sich beispielsweise basische Salze wie Hydroxide oder Carbonate der Alkalimetalle wie beispielsweise Na oder K. Zur Neutralisation eignen sich weiterhin Ammoniak, Alkylamine wie beispielsweise Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Ethylendiamin, und ganz besonders Alkanolamine wie beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyl-Ethanolamin, N-Methyldiethanolamin oder N-(n-Butyl)-diethanolamin.

40

Die Herstellung von Verbindungen der Formel V ist an sich bekannt und in WO 01/68584 beschrieben. Sie gelingt beispielsweise durch einfache oder doppelte Veresterung von Dicarbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel VI



VI

5

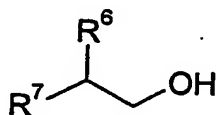
mit entsprechenden Alkoholen, die nicht rein vorliegen müssen, gefolgt von einer Umsetzung mit Disulfid.

10

Man kann anstatt reiner Schwefel-haltiger Verbindungen, beispielsweise Schwefel-haltiger Verbindungen der Formel V, Gemische von verschiedenen Schwefel-haltigen Verbindungen verwenden. Beispielsweise ist es möglich, zur Veresterung das als Oxoöl 135 oder Oxodicköl 135 (WO 01/68584) bekannte Gemisch einzusetzen.

15

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Formulierungen bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf Formulierung, mindestens eines Alkohols der Formel VII



VII

20

enthalten, wobei in Formel VII die Variablen R^6 und R^7 wie oben stehend definiert sind.

25

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Formulierungen bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf Formulierung, mindestens einer Verbindung der Formel VII enthalten.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Formulierungen bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% Mischungen enthalten, die mindestens einen Alkohol der allgemeinen Formel VII umfassen; beispielhaft für derartige Mischungen sei Oxoöl 135 und Oxoöl 13 genannt.

Vorzugsweise ist die bzw. sind die erfindungsgemäß eingesetzten Formulierungen wässrig.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält mindestens eine erfindungsgemäß eingesetzte Formulierung mindestens eine weitere hydrophobe Verbindung. Bei mindestens einer weiteren hydrophoben Verbindung handelt es sich dabei um eine Verbindung auf Kohlenstoffbasis, beispielsweise natürliches oder synthetisches Wachs, natives oder synthetisches Öl oder natives oder synthetisches Fett.

Als Beispiele für natürliche Wachse seien Bienenwachs, Korkwachs, Montanwachse oder Carnaubawachs genannt.

Als Beispiele für synthetische Wachse seien Polyethylenwachse oder Ethylencopolymerwachse genannt, wie sie beispielsweise durch radikalische Polymerisation von Ethylen oder radikalische Copolymerisation von Ethylen mit beispielsweise (Meth)acrylsäure oder durch Ziegler-Natta-Katalyse erhältlich sind. Weiterhin seien Polyisobutylenwachse genannt. Weiterhin seien Paraffingemische genannt; darunter sind Gemische von Kohlenwasserstoffen zu verstehen, die 12 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen und üblicherweise einen Schmelzpunkt im Bereich von 25 bis 45 °C aufweisen. Derartige Paraffingemische können beispielsweise in Raffinerien oder Crackern anfallen und sind dem Fachmann als Paraffingatsch und Sasolwachse bekannt. Ein weiteres Beispiel für synthetische Wachse sind Montanesterwachse.

Als Beispiele für natürliche Öle seien bei Raumtemperatur flüssige Triglyceride genannt, beispielsweise Fischöl, Rinderklauenöl, Olivenöl, Baumwollsaamenöl, Rizinusöl, Sonnenblumenöl und Erdnussöl genannt.

Als Beispiele für synthetische Öle seien Weißöl, Paraffinöl, funktionalisierte Paraffine wie beispielsweise chlorierte oder sulfochlorierte Paraffine oder auch Polyalkylenglykole wie beispielsweise Polyethylenglykol genannt.

Als Beispiele für natürliche Fette seien bei Raumtemperatur feste native Triglyceride genannt wie beispielsweise Lanolin, Schellackwachs sowie deren Gemische.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der weiteren hydrophoben Verbindung um mindestens ein natives Triglycerid.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform setzt man eine Kombination aus mindestens einem bei Raumtemperatur festen oder flüssigen nativen Triglycerid sowie einem Paraffingemisch mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 25 bis 40°C ein. Das Mengenverhältnis ist an sich unkritisch, geeignet sind Gewichtsverhältnisse natives Triglycerid : Paraffingemisch im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10.

Erfindungsgemäß kann man etwa 10 bis 70, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% einer oder mehrerer weiterer hydrophober Verbindungen, bezogen auf die Formulierung, einsetzen.

- 5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens behandelt man Leder oder Pelzfelle in einer Flotte vor, während oder nach der Nachgerbung mit den erfindungsgemäß eingesetzten Formulierungen. Die erfindungsgemäße Behandlung kann einmal oder wiederholt durchgeführt werden. Die zu behandelnden Leder können nach beliebigen Methoden hergestellt worden sein, beispielsweise durch Mineralgerbung, insbesondere
- 10 Chromgerbung, oder durch Polymergerbung, Gerbung mit Syntanen, Harzgerbung, Gerbung mit vegetabilen Gerbstoffen oder auch Gerbung mit Kombinationen aus den vorgenannten Gerbstoffen.

5 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mindestens eine erfindungsgemäße Formulierung in einer oder mehreren Portionen zu dem zu behandelnden Leder oder den zu behandelnden Pelzen gegeben. Diese Zugabe kann in einer wässrigen Flotte geschehen. Vorzugsweise kann die Flottenlänge 50 bis 2000 Gew.-%, bevorzugt 100 bis 400 Gew.-% betragen, bezogen auf das Falzgewicht der Leder bzw. das Nassgewicht der Pelzfelle.

20 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens gibt man die Komponenten Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan, Carboxylgruppen-freies Polysiloxan und Emulgator getrennt zu Leder und/oder Leder und Flotte und stellt die erfindungsgemäße Formulierung *in situ* her.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren führt man im Allgemeinen so durch, dass man das zu behandelnde Leder bzw. die zu behandelnden Pelzfelle in geeigneten Gefäßen, beispielsweise in Fässern, insbesondere in drehbaren Fässern mit Einbauten, walkt. Auch andere dem Fachmann bekannte Methoden zur Durchmischung sind möglich.

30 Als Temperatur für das erfindungsgemäße Verfahren kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 65°C, bevorzugt 30 bis 60° wählen.

35 Die Druckbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Allgemeinen unkritisch. Bevorzugt arbeitet man bei Normaldruck (1 atm), man kann aber auch bei verringertem Druck wie beispielsweise 0,5 bis 0,99 atm oder bei erhöhtem Druck wie beispielsweise 1,01 bis 2 atm arbeiten.

Als pH-Wert kann man zu Beginn der erfindungsgemäßen Behandlung pH-Werte im Bereich von 4 bis 8, bevorzugt 4,5 bis 8 einstellen. Am Ende der erfindungsgemäßen Behandlung kann man den pH-Wert durch Zugabe einer Säure, beispielsweise Ameisensäure, auf einen pH-Wert von 3 bis 5 absenken.

5

Die erfindungsgemäße Behandlung ist im Allgemeinen nach einer Zeit von 20 Minuten bis 24 Stunden, bevorzugt 30 Minuten bis 12 Stunden, beendet. Wenn man die Behandlung wiederhol durchführt, so spricht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung von erfindungsgemäßen Behandlungsschritten.

10

Die Menge der erfindungsgemäß verwendeten Formulierung kann 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-% betragen, bezogen auf das Falzgewicht der zu behandelnden Leder bzw. das Nassgewicht der zu behandelnden Pelze.

5

Während der erfindungsgemäßen Behandlung kann man der Flotte übliche Lederfarbstoffe zusetzen. Beispielhaft seien saure, substantive oder basische Anilinfarbstoffe in Betracht, die in gerbereiüblichen Mengen eingesetzt werden können.

20

Wünscht man die erfindungsgemäße Behandlung während der Nachgerbung durchzuführen, so kann man mit beliebigen in der Gerberei üblichen Gerbstoffen, beispielsweise Mineralgerbstoffen, insbesondere Chromgerbstoffen, oder Polymergerbstoffen, Syntanen, Harzgerbstoffen, vegetabilen Gerbstoffen oder Kombinationen aus den vorgenannten Gerbstoffen

25

Während der erfindungsgemäßen Behandlung kann man organische Lösemittel wie beispielsweise Alkohole zusetzen. Vorzugsweise arbeitet man jedoch ohne Zusatz von organischen Lösemitteln.

30

Die erfindungsgemäße Behandlung kann durch eine Nachbehandlung mit in der Gerberei üblichen Gerbstoffen, beispielsweise Mineralgerbstoffen, insbesondere Chromgerbstoffen, oder mit Polymergerbstoffen, Syntanen, Harzgerbstoffen, vegetabilen Gerbstoffen oder Kombinationen aus den vorgenannten Gerbstoffen ergänzt werden.

35

Im Anschluss an die erfindungsgemäße Behandlung kann man die erfindungsgemäß erhaltenen Leder bzw. Pelzfelle wie gerbereitechnisch üblich aufarbeiten.

40

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Leder, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Leder zeichnen sich durch sehr gute Gebrauchseigenschaften aus, beispielsweise durch sehr gute Hydrophobie, sehr guten Griff und hervorragend egale Färbung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leder zur Herstellung von Bekleidungsstücken, beispielsweise Jacken, Mänteln, Schuhen und insbesondere Stiefeln. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leder zur Herstellung von Möbeln und Möbelteilen, beispielsweise Ledersofas, Ledersesseln, Armlehnen für Stühle, Sessel oder Sofas oder Bänke. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leder zur Herstellung von Autoteilen, beispielsweise Autositzen, Teilen von Armaturenbrettern und Innenverkleidungsteilen, beispielsweise in Autotüren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Pelzfelle, behandelt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formulierungen, enthaltend

1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eines Gemisches von Polysiloxanen, enthaltend

10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen,

90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen,

sowie 3 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 und besonders bevorzugt 8 bis 18 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens eines Schwefel-haltigen Emulgators.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Formulierungen um solche Formulierungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass es sich bei den Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen um solche Polysiloxane handelt, welche die Strukturelemente der Formeln I, II und optional III a und III b enthalten.

Die Strukturelemente der Formeln I, II, III a und III b sind wie oben stehend definiert.

Die in erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltenen Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxane können weiterhin Strukturelemente der allgemeinen Formeln IV a und IV b enthalten.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltenen Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen um solche Polysiloxane, die im Allgemeinen Strukturelemente der oben bezeichneten Formeln I enthalten sowie optional III a, III b und IV a, wobei die Variablen wie
5 oben stehend definiert sind. Bevorzugte in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltene Carboxylgruppen-freien Polysiloxane sind aus Strukturelementen der oben bezeichneten Formeln I enthalten sowie optional III a, III b und/oder IV a aufgebaut.

Als Emulgatoren in den erfindungsgemäßen Formulierungen können im Prinzip alle
10 Schwefel-haltigen in wässrigen Systemen oberflächenaktiven Verbindungen genannt werden, die nichtionischer, anionischer, kationischer oder auch zwitterionischer Natur sein können.

Besonders gut geeignete Emulgatoren sind Schwefel-haltige Verbindungen beispielsweise der Formel V, in denen die Variablen wie oben stehend definiert sind.
15

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Formulierungen um solche Formulierungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, mindestens einer
20 weiteren hydrophoben Verbindung enthalten.

Bei weiteren hydrophoben Verbindungen handelt es sich in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung um eine Kombination von mindestens einem natürlichen, bei
25 Zimmertemperatur festen oder flüssigen Triglycerid und einem Paraffingemisch.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können einen pH-Wert von 7 oder mehr aufweisen. Vorzugsweise weisen sie einen pH-Wert im Bereich von 7 bis maximal 10 auf.

Bei den erfindungsgemäßen Formulierungen kann es sich vorzugsweise um wässrige
30 Formulierungen mit einem Feststoffgehalt von bis zu 50 Gew.-% handeln, bezogen auf die gesamte Formulierung.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen weisen eine sehr gute Lagerstabilität auf. Außerdem lassen sich die erfindungsgemäßen Formulierungen ausgezeichnet im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzen.
35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Herstellverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren lässt sich im
40 Allgemeinen so durchführen, dass man die Komponenten Carboxylgruppen-freies Po-

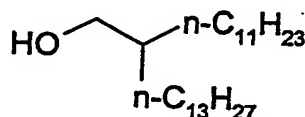
lysiloxyan, Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxyan und einen oder mehrerer Emulgatoren sowie gegebenenfalls hydrophobe Verbindung oder hydrophobe Verbindungen sowie gegebenenfalls Alkohol der Formel VII miteinander mischt. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten ist nicht kritisch. Das Mischen kann beispielsweise durch einfaches Verrühren der Komponenten geschehen, beispielsweise mit einem Mixer oder einem Ultra-Thurax-Rührer. In einigen Fällen erfolgt eine weitere Homogenisierung, z.B. mit einem Spalthomogenisator. Besonders lagerstabile erfindungsgemäße Formulierungen erhält man, wenn man mindestens eine weitere Homogenisierung durchführt.

Die Erfindung wird durch Beispiele erläutert.

1. Herstellung Schwefel-haltiger Emulgatoren

1.1. Herstellung des Schwefel-haltigen Emulgators 1.1

In einem 1000-ml-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit 115 g (0,3 mol) des verzweigten Alkohols der Formel VI.1



vorgelegt und im Ölbad auf 100°C erwärmt. Unter Rühren wurden dann 29,4 g (0,3 mol) Maleinsäureanhydrid eingetragen und die so erhältliche Mischung 5 Stunden bei 100°C gerührt.

Der so erhältliche Monoester wurde auf 40°C abgekühlt und in 210 ml Wasser eingerührt, durch Zusatz von 17 g (0,21 mol) 50 Gew.-% wässriger NaOH teilneutralisiert und die erhaltene Mischung auf 80°C erwärmt. Danach wurden unter Rühren 28,5 g Natriumdisulfit zugesetzt und die Mischung bei 80°C über einen Zeitraum von 6 Stunden weitergerührt. Anschließend wurde auf 40°C abgekühlt.

1.2. Herstellung des Schwefel-haltigen Emulgators 1.2

Es wurde wie oben stehend vorgegangen, jedoch wurde statt 115 g des verzweigten Alkohols VI.1. 148,9 g (0,3 Äquivalente, berechnet aus der OH-Zahl) Oxodicköl 135 eingesetzt.

1. Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung 2.1 unter Verwendung von Carboxylgruppen-haltigem Polysiloxan, Carboxylgruppen-freiem Polysiloxan, Schwefel-haltigem Schwefel-haltigem Emulgator 1.1. und hydrophoben Stoffen

5 In einem Becherglas wurden bei Zimmertemperatur die unten aufgeführten Komponenten gemäß Tabelle 1 mit einem Mixer verrührt.

10 Carboxylgruppen-haltiges Polysiloxan „PS 1“: alle $R^1 = CH_3$, $A^1: -(CH_2)_{10}-$, Z^1 : Einfachbindung, kinematische Viskosität ν im Bereich $500 - 850 \text{ mm}^2/\text{s}$, bestimmt bei Zimmertemperatur, Molekulargewicht M_n : 10.000 g/mol , im statistischen Mittel 127 Strukturelemente I und 2 bis 3 Strukturelemente II pro Molekül, Strukturelemente II statistisch verteilt.

15 Carboxylgruppen-freies Polysiloxan „PS 2“: alle $R^1 = CH_3$, kinematische Viskosität ν von $350 \text{ mm}^2/\text{s}$, bestimmt bei Zimmertemperatur, Molekulargewicht M_n : 7.500 g/mol .

Emulgator nach Beispiel 1.

20 Natives Triglycerid: Lipodermöl, ein Rinderklauenöl.

Synthetisches Öl: Paraffingatsch 36/38, kommerziell erhältlich bei Shell und bei Total-Fina.

25 Anschließend wurde die so erhältliche Mischung mit Hilfe eines Spalthomogenisators SHL 105 der Fa. Brau und Luebbe homogenisiert, wobei ein Druck von 150 bar und eine Temperatur von 50°C gewählt wurde.

Es wurde die erfindungsgemäße Formulierung 2.1 erhalten.

30 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen 2.2 und 2.3 und der Vergleichsformulierungen V 2.4 bis V 2.5 wurde analog vorgegangen, jedoch wurden jeweils Zusammensetzungen gemäß Tabelle 1 gewählt. Die Zusammensetzung der Formulierungen geht aus Tabelle 1 hervor.

35 Zur Qualitätskontrolle von den so erhaltenen Emulsionen jeweils 10 ml entnommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Es entstanden Emulsionen, die über Nacht lagerstabil waren.

Tabelle 1

Formulierung	2.1	2.2	2.3	V 2.4	V 2.5
PS 1 [g]	1,0	2,0	0,5	-	4,0
PS 2 [g]	3,0	2,0	3,5	4,0	-
Schwefel-haltiger Emulgator nach Beispiel 1.1 [g]	25	25	25	25	25
Oxoöl 135 [g]	17	17	17	17	17
Weißöl [g]	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Vollentsalztes Wasser [ml]	42,5	42,5	42,5	42,5	42,5
pH-Wert	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5

Für Beispiel 2.6 wurde Beispiel 2.1 wiederholt, jedoch mit 25 g Schwefel-haltigem Emulgator nach Beispiel 1.2 statt 1.1.

Beispiele 3: Behandlung von Leder

Beispiel 3.1 Behandlung von Leder mit erfindungsgemäßer Formulierung 2.1

Es wurde nach der folgenden allgemeinen Rezeptur vorgegangen.

Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Falzgewicht, wenn nicht anders angegeben. Bei allen Operationen wurde das Fass etwa 10 mal pro Minute gedreht, wenn nicht anders angegeben.

In einem drehbaren 50-l-Fass mit Einbauten wurden 2,5 kg Chrom-gegerbtes Rindsleder (wet blue) mit einer Falzstärke von 2,5 mm mit 100 Gew.-% Wasser, 3 Gew.-% Natriumformiat und 1 Gew.-% MgO versetzt. Nach 15 Minuten wurden 0,6 Gew.-% NaHCO_3 zugegeben und bei 35°C über eine Zeitdauer von 150 Minuten entsäuert, so dass sich ein pH-Wert von 4,8 einstellte.

Anschließend wurde das Leder mit 3 Gew.-% Polymerisat mit den folgenden charakteristischen Daten versetzt:

30 Gew.-%ige wässrige, mit NaOH teilneutralisierte Polymerlösung; Homopolymer der Methacrylsäure, M_n ca. 10.000; K-Wert nach Fikentscher: 12, Viskosität der 30 Gew.-% Lösung: 65 mPa·s (DIN EN ISO 3219, 23°C), pH-Wert 5,1.

Es wurde 30 Minuten nachgegerbt.

Im ersten Behandlungsschritt wurde 10 Gew.-% Formulierung 2.1 zugegeben und weitere 30 Minuten gewalkt. Anschließend wurden innerhalb von 10 Minuten 3 Gew.-% des Vegetabilgerbstoffs Mimosaextrakt und 2 Gew.-% des Lederfarbstoffs Luganil® Black NT, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft. Außerdem wurden

5 2 Gew.-% des Harzgerbstoffes Relugan® D, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, 3 Gew.-% des Vegetabilgerbstoffs Chestnut® und 3 Gew.-% des Sulfongerbstoffs aus EP-B 0 459 168, Beispiel K1 zugegeben. Die Behandlung wurde über einen Zeitraum von einer Stunde fortgesetzt.

- 10 Im zweiten Behandlungsschritt wurden weiter 7,5 Gew.-% Formulierung 1.1 zugesetzt und bei einem pH-Wert von 4,7 über 12 Stunden weiter gewalkt.

Anschließend wurden 100 Gew.-% Wasser mit einer Temperatur von etwa 70°C zugegeben, so dass sich eine Temperatur von 50°C einstellte, und mit Ameisensäure portionsweise über einen Zeitraum von 80 Minuten ein pH-Wert von 3,6 eingestellt.

Die Flotte wurde abgelassen, das Leder zweimal mit je 200 Gew.-% Wasser mit einer Temperatur von 40°C gewaschen. Anschließend wurde der Top mit 100 Gew.-% Wasser versetzt und bei einer Temperatur von 40°C mit einer Mischung aus 0,2 Gew.-%

20 Leather Black VM und 0,3 Gew.-% des Lederfarbstoffs Luganil® Black AS, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, sowie 0,2 Gew.-% Ameisensäure bei einem pH-Wert von 3,6 die Topfärbung durchgeführt. Anschließend wurde die Flotte abgelassen, mit 100 Gew.-% Wasser versetzt und mit 3 Gew.-% Cr(III)-Sulfat bei einem pH-Wert von 3,5 behandelt.

25 Schließlich wurde zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und gerbereiüblich aufgearbeitet. Man erhielt das erfindungsgemäße Leder 3.1.

Die Eigenschaften der erhaltenen Leder gehen aus Tabelle 2 hervor.

Beispiele 3.2, 3.5 und Vergleichsbeispiele V 3.3 bis V 3.4

Beispiel 3.1 wurde wiederholt, jedoch wurde im ersten und im zweiten Behandlungsschritt jeweils Formulierung 2.2 bis 2.3, V2.4 bzw. V2.5 statt 2.1 eingesetzt. Man erhielt

35 das erfindungsgemäße Leder 3.2 bis 3.3 bzw. die Vergleichs-Lederproben V3.4 bzw. V 3.5.

Tabelle 2 Eigenschaften der erfindungsgemäßen Leder und der in den Vergleichsversuchen erhaltenen Vergleichs-Lederproben

Leder bzw. Vergleichs-Lederprobe	3.1	3.2	3.3	V3.4	V3.5
Eingesetzte Formulierung	2.1	2.2	2.3	V2.4	V2.5
Bally-Penetrometer Wasserdurchtritt nach [min]	120	130	60	40	110
Statische Wasseraufnahme nach 6 Stunden [Gew.-%]	29 32	28 29	30 32	34 39	30 28
Färbung	3	3,5	3	4	5

- 5 Die Maesermessungen und die Wasseraufnahme wurden mit einem Bally-Penetrometer durchgeführt. Die Messungen am Bally-Penetrometer wurden gemäß 353338 jeweils als Doppelbestimmungen durchgeführt. Die statische Wasseraufnahme wurde bei 15% Stauchung durchgeführt und in Gew.-% angegeben, bezogen auf das fertige Leder. Die Färbung wurde durch optische Inspektion durch ein Probandenteam beurteilt. Die Bewertungen erfolgte mit Noten wie in der Schule: 1 (sehr gut) bis 6 (ungenügend)
- 10

Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen**Zusammenfassung**

- 5 Verfahren zur Hydrophobierung von Leder und Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, dass man Leder oder Pelzfelle vor, während oder nach der Nachgerbung mit mindestens einer Formulierung behandelt, enthaltend 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung, eines Gemisches von Polysiloxanen, enthaltend
- 10 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-haltigen Polysiloxanen,
- 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an einem oder mehreren Carboxylgruppen-freien Polysiloxanen,
- 5 und 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung; mindestens eines Schwefelhaltigen Emulgators.